Über die

Einwirkung elektrolytisch erzeugter Halogene auf organische Verbindungen.

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Hans Mühlhofer
aus Altenstadt

Referent: Prof. Dr. Wilh. Muthmann

Korreferent: Prof. Dr. Andreas Lipp

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 1904.

MÜNCHEN
Druck der Buchdruckerei der „Allgemeinen Zeitung"
1905

Über die

Einwirkung elektrolytisch erzeugter Halogene auf organische Verbindungen.

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Hans Mühlhofer
aus Altenstadt

Referent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 1904.

ACAD. LANDWIRT. BIBL.

MÜNCHEN
Druck der Buchdruckerei der „Allgemeinen Zeitung"
1905

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. Hans Hofer, auf dessen Anregung diese Arbeit begonnen wurde, für seine wertvolle Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.

Einleitung.

Die meisten organisch-elektrochemischen Prozesse kommen dadurch zustande, dass aus anorganischen Elektrolyten zur Entladung gebrachte Jonen mit dem gleichzeitig in der Lösung befindlichen organischen Körper in Reaktion treten. Am häufigsten hat man dies zur Reduktion organischer Verbindungen, besonders der Nitrokörper, verwendet, die man entweder in saurer oder alkalischer Lösung an Kathoden aus den verschiedensten Metallen ausführte. In sehr viel geringerem Umfange dagegen sind organische Prozesse an der Anode studiert worden. Die Oxydationsversuche, welche man in schwefelsaurer oder auch alkalischer Lösung bewerkstelligte, ergaben meist kein näheres Oxydationsprodukt, sondern gewöhnlich eine vollständige Verbrennung des organischen Körpers, unter schliesslicher Bildung von Kohlensäure und Wasser. Durch Benutzung von anorganischen Halogenverbindungen, wie Halogenwasserstoffsäuren oder Alkalihaloïdsalzen, gelang es ferner in einigen Fällen, Halogenderivate organischer Körper zu erzeugen. So hat man schon seit längerer Zeit Jodoform bei der Elektrolyse von alkalischer Kaliumjodidlösung, welche mit Alkohol oder Aceton versetzt ist, dargestellt.[1]) Ferner hat A. Richard[2]) aus Aceton bei Gegenwart von Salzsäure an der Anode Monochloraceton, bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure Monobromaceton erhalten. Jodierte Derivate des β-Naphtols, Resorcins, der Salicylsäure und anderer Phenole erhielt die chemische Fabrik Schering[3]) bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Jodkalium und etwas Soda bei Gegenwart dieser Körper.

[1]) D. R. P. 29771. Elbs u. Herz' Zeitschr. f. Elektrochemie 4. 1897. 113.
[2]) L'Elektrochimie 1902. I.
[3]) Lumière électr. 1894. 226.

Eine Erweiterung dieser Versuche erschien umso wünschenswerter, als die Einführung von Halogenen in organische Körper auf rein chemischem Wege meist eine unangenehme Operation darstellte, während die Elektrolyse so ausserordentlich bequem arbeitet und durch Aenderung der Stromverhältnisse den Reaktionsverlauf weit leichter zu regulieren gestattet.

Ich begann das Studium der Einwirkung elektrolytisch erzeugter Halogene auf organische Verbindungen mit ungesättigten Säuren, nämlich Zimtsäure, Croton- und Oelsäure. Die Versuchsbedingungen waren dabei so einfach als möglich gehalten.

Zum Zwecke der Bromierung wurde die organische Verbindung mit Bromkaliumlösung, welche mit etwas Bromwasserstoffsäure angesäuert war, in den Anodenraum gegeben, während der Kathodenraum mit verdünnter Bromwasserstoffsäure gefüllt wurde. Um eine Chlorierung herbeizuführen, benützte ich mit mehr Vorteil anstatt Chlorkaliumlösung Salzsäure. Für die Fälle, dass die betreffende Substanz nicht löslich war, wurde sie durch kräftiges Rühren möglichst fein im Elektrolyten verteilt.

Bei dieser Versuchsanordnung wurden Brom und Chlor von der Zimtsäure leicht aufgenommen, was daraus hervorgeht, dass fast während der ganzen Dauer der Elektrolyse eine Stromdichte von ca. 1,5 Amp. pro 1 qdm beibehalten werden konnte, ohne dass dabei Halogene im freien Zustande auftraten. Die Zimtsäure ging hier zum grössten Teil in Dibrom-, bezw. Dichlorhydrozimtsäure über; als Nebenprodukte traten Phenylbrom- und Phenylchlormilchsäure auf. Mit der Croton- und Oelsäure reagierten Brom und Chlor ebenfalls leicht, wobei analog wie oben die Crotonsäure in Dibrom-, bezw. Dichlorbuttersäure und die Oelsäure in Dibrom-, bezw. Dichlorstearinsäure übergeführt wurde. Die Ausbeute war ebenfalls eine sehr gute.

Ich untersuchte ausserdem das Verhalten der Zimtsäure im alkalischen Elektrolyten. Es wurde zu diesem Zwecke alkalische Bromkaliumlösung bei Gegenwart von zimtsaurem Kalium der Elektrolyse unterworfen. Bei einem Versuch, für welchen die Bedingungen nicht exakt eingehalten wurden, entstand bei der Verarbeitung des Elektrolyten die in alkalischer Lösung äusserst unbeständige Phenyl-β-Brompropionsäure dadurch, dass beim Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure Bromwasserstoffsäure frei-

gemacht wurde. Diese addierte sich dann an noch unverändert vorhandene Zimtsäure. Als dann bei einem weiteren Versuche der Elektrolyt immer schwach alkalisch gehalten und die Elektrolyse bis zum Auftreten freien Broms durchgeführt wurde, entstand jene Verbindung nicht mehr, dagegen fand sich Benzoësäure und Phenylacetaldehyd neben Bromstyrol, welch letzterer Körper auch unter obigen Umständen erhalten wurde. Die Bildung des Phenylacetaldehydes lässt sich so erklären, dass zuerst Phenylbrommilchsäure entstanden ist, welche in alkalischer Lösung sich in das Kaliumsalz der Phenyloxyakrylsäure verwandelte:

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHBr \cdot COOK + KOH =$$
$$= C_6H_5 \cdot COH \cdot CH \cdot COOK + KBr + H_2O.$$

Beim Ansäuern entsteht die freie Säure, welche aber unbeständig ist und sofort in CO_2 und Phenylacetaldehyd zerfällt. Daher konnte mit Aether aus der elektrolysierten Lösung kein Phenylacetaldehyd ausgezogen werden; dieser entstand erst nach dem Ansäuern.

Das Bromstyrol bildet sich natürlich aus Dibrompropionsäure durch Zersetzung mit Alkalien in bekannter Weise. Auch Phenylacetaldehyd entsteht dabei. Doch dürfte diese Reaktion hier nicht stattgefunden haben, da das Bromstyrol keinen Aldehyd enthält.

Bei der Elektrolyse einer alkalischen Chlorkaliumlösung in Gegenwart von Zimtsäure erfolgte eine Oxydation der letzteren, wobei Benzoësäure und Kohlensäure gebildet wurden.

Die Versuche mit Zimtsäure in saurer Lösung haben gezeigt, dass das Halogen, wie ja vorauszusehen war, in die Seitenkette eingetreten ist. Es war nun interessant festzustellen, ob die Hydrozimtsäure unter denselben Bedingungen ähnliche Produkte liefere, oder ob nicht etwa eine Substitution im Kern erfolge. Letzteres war in der Tat der Fall. Die Hydrozimtsäure wurde bei der Elektrolyse mit konzentrierter Salzsäure zu 99% in m-Chlorhydrozimtsäure und 1% in p-Chlorhydrozimtsäure verwandelt. Bei der Bromierung erhielt ich p-Bromhydrozimtsäure, aber in sehr geringer Ausbeute. Diese Versuche mit Hydrozimtsäure, welche eine sehr leichte Chlorierung im Kern ergaben, veranlassten mich, auch aromatische Kohlenwasserstoffe auf ihre Fähigkeit zu prüfen, mit elektrolytisch entwickelten Halogenen zu

eagieren. Da Brom diesen Körpern gegenüber erfahrungsgemäss sehr wenig reaktionsfähig ist, beschränkte ich mich auf die Chlorierung. Als Halogen lieferndes Mittel benützte ich in diesen Fällen konzentrierte Salzsäure. Zuerst suchte ich Benzol zu chlorieren. Dasselbe blieb dabei aber fast vollständig unverändert. Dagegen wurden Verbindungen, bei denen Wasserstoffatome des Benzols durch Methylgruppen ersetzt sind, leicht in Chlorsubstitutionsprodukte übergeführt, wobei das Chlor in den Kern eintrat. Das Toluol ging zu 30% in p-Chlortoluol und zu 70% in o-Chlortoluol über, während m-Xylol bei der Chlorierung Chlor-m-Xylol in sehr guter Ausbeute lieferte. Beim Naphthalin wirkte Chlor nicht substituierend, sondern es bildete sich ein Additionsprodukt, das Naphthalindichlorid, das auch bei der Chlorierung auf rein chemischem Wege erhalten werden kann. Das Anthracen wurde bei der Elektrolyse mit Salzsäure nicht verändert, während Phenanthren teilweise chloriert wurde. —

Um auch eine Substitution durch Brom auszuführen, benützte ich Phenol, hauptsächlich deshalb, weil Zehrlandt[4]) sich vergebens bemüht hat, ein Bromprodukt aus Phenol zu erhalten. Zehrlant hat beim Zersetzungspunkt der Bromwasserstoffsäure eine Lösung von Phenol in dieser Säure längere Zeit elektrolysiert und konnte nur feststellen, dass Brom in das Phenol eingetreten war. Da aber beim Zersetzungspunkt nur äusserst minimale Ströme zirkulieren (in diesem Falle war eine Stromdichte von 0,06 Amp. pro 1 qdm konstatiert worden), so war es nicht möglich, wegen der sehr geringen Ausbeute die Produkte zu untersuchen. Es ist natürlich verfehlt, derartige Versuche beim Zersetzungspunkt ausführen zu wollen. Ich verfuhr bei meinen Versuchen in der gewöhnlichen Weise und wendete Stromdichten von 2,5 Amp. pro 1 qdm und darüber an. Zuerst elektrolysierte ich eine mit Bromwasserstoffsäure angesäuerte Bromkaliumlösung, welche ich mit mehr Phenol versetzte, als sich löste, so dass solches im Elektrolyten suspendiert war. Dabei erhielt ich aber nur einen harzartigen Körper, der nicht identifiziert werden konnte. Zu einem weiteren Versuch verwendete ich eine konzentrierte wässerige Lösung von Phenol, welche mit rauchender Bromwasserstoffsäure

[4]) Zeitschr. f. Elektroch. 37. 1901. 501.

versetzt wurde, und erhielt dabei ein öliges Bromprodukt in geringer Ausbeute. Der Versuch wurde wegen der unvollständigen Bromierung, die stattgefunden hatte, nicht weiter verfolgt. Etwa der dritte Teil des Phenols wurde in Monobromphenol übergeführt, als ich die Elektrolyse mit Phenol ausführte, das mit etwas Wasser verflüssigt und dann mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure vollkommen gesättigt worden war. Als Nebenprodukt trat etwas Tribromphenol auf. Die Menge des entstandenen harzartigen Körpers war gering. Ungefähr dieselben Resultate lieferte ein weiterer Versuch, bei dem mit rauchender Bromwasserstoffsäure verflüssigtes Phenol verwendet wurde. Als ich endlich das Phenol, in rauchender Bromwasserstoffsäure gelöst, für die Elektrolyse benützte, errreichte ich eine quantitative Ueberführung des Phenols in Tribromphenol. —

Der Apparat, welcher fast immer benützt wurde, war ein sehr einfacher. Er bestand aus einem ca. 15 cm hohen paralellepipedischen Glasgefäss von etwa 400 ccm Inhalt und einer Tonzelle, welche den Kathodenraum bildete. Als Anode diente ein Platinnetz von 8 cm Höhe und 9 cm Breite, das um die Tonzelle herumgelegt wurde, und als Kathode ein Platinblech. Um die Anodenflüssigkeit in Bewegung zu halten und unlösliche Körper darin fein zu verteilen, wendete ich einen Wittschen Rührer an.

I. Versuche mit Zimtsäure.

a) In Bromkaliumlösung.

In den Anodenraum gab ich 10 g feingepulverte Zimtsäure und 300 ccm einer 20-prozentigen Bromkaliumlösung, in den Kathodenraum 20-prozentige Bromwasserstoffsäure. Die Stromstärke betrug 1,2 Amp. Wie ich bei Beginn des Versuches festgestellt habe, war dies die höchste Stromstärke, bei der noch kein freies Brom sich entwickelte. Sobald letzteres im Verlaufe der Elektrolyse der Fall war, habe ich die Stromstärke immer um 0,2 Amp. erniedrigt, bis auf 0,2 Amp. Der Stromaufwand betrug im ganzen 4,2 Amp.-St. Da pro 1 Amp.-St. 2,75 g Zimtsäure in Dibromhydrozimtsäure, deren Entstehen hier vorausgesetzt wurde, übergeführt werden können, so wurde also hier ein geringer Ueberschuss an Strom verwendet.

Nach beendigter Elektrolyse fand sich im Anodenraum ein flockiger weisser Körper vor, den ich durch Abnutschen von der Flüssigkeit trennte und auf einem Tonteller trocknete. Die Menge dieses so erhaltenen Körpers war 14 g. Er löste sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Aus letzterem umkristallisiert, bildete er kurze, reinweisse Nadeln mit dem Schmelzpunkt 201°. Dieser deutet auf das Vorhandensein von Dibromhydrozimtsäure hin. Eine Brombestimmung nach Carius bestätigte, dass die vorliegende Substanz die genannte Verbindung war:

0,1858 g Substanz gaben . . .	0,2408 g AgBr
entsprechend	55,27 % Br.
Berechnet für $C_9H_8O_2Br_2$ . . .	55,54 % Br.

Auch das chemische Verhalten des Körpers stützt obigen Befund, So zeigte er gegenüber Wasser das von Schmitt[5]) und

[5]) Ann. Chem. Pharm. 127, 322.

Glaser[6]) geschilderte Verhalten der Dibromhydrozimtsäure. Erhitzt man ihn mit Wasser am Rückflusskühler, so löst er sich anfangs klar auf, nach kurzer Zeit tritt aber Trübung der Lösung ein, indem sich gleichzeitig ein gelbes Oel abscheidet. Zur Untersuchung desselben destillierte ich es mit Wasserdampf und entzog es dem Destillat mit Aether. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether dann abdestilliert, wobei ein gelbgefärbtes Oel von starkem Hyacinthengeruch und neutraler Reaktion zurückblieb. Der Siedepunkt dieses Oeles lag bei 212°, wobei Zersetzung eintrat. Eine Prüfung der Substanz auf Brom durch Glühen mit Kalk ergab die Anwesenheit desselben. Diese Eigenschaften charakterisieren das Oel, welches ja ein Zersetzungsprodukt meiner Dibromhydrozimmtsäure war, als Bromstyrol. Ausser dieser Verbindung war beim Kochen mit Wasser noch Phenylbrommilchsäure entstanden, welche Erlenmeyer[7]) ebenfalls als Zersetzungsprodukt der Dibromhydrozimtsäure erhalten hat. Sie kristallisierte aus der Lösung, welche nach der Destillation mit Wasserdampf zurückblieb, beim Erkalten in Form feiner, weisser Blättchen aus. Mit Chloroform umkristallisiert, zeigten sie den Schmelzpunkt 125°, welcher der Phenylbrommilchsäure zukommt. Die Substanz reagierte stark sauer und erwies sich ebenfalls als bromhaltig.

Bei dieser Versuchsanordnung wurden also 67½ % der angewendeten Zimtsäure in Dibromhydrozimtsäure verwandelt. Man kann selbstverständlich auch von einer grösseren Menge Zimtsäure ausgehen; sollte dabei das Bromkalium aufgebraucht werden, so kann ja solches in fester Form wieder zugesetzt werden. Die Dibromhydrozimtsäure kann auf diese Weise viel bequemer und in schönerer Form erhalten werden, als auf den bisher vorgeschlagenen andern Wegen. Ich führe des Interesses halber diese Verfahren an. Schmitt[8]) erhielt die Dibromhydrozimtsäure durch Ueberleiten von Bromdampf über Zimtsäure, die auf 100° erhitzt war. Ein besseres Verfahren ist das von Fittig und Binder[9]), welche eine Lösung von Brom- in Schwefel-

6) Ann. Chem. Pharm 147, 84.
7) Zeitschr. f. Chem. 1764, 545.
8) Ann. Chem. Pharm. 127, 320.
9) Ann. Chem. Pharm. 195, 140.

kohlenstoff langsam in eine wasserfreie Lösung von Zimtsäure ebenfalls in C S_2 einfliessen lassen. —

Ausser Dibromhydrozimtsäure war bei dieser Elektrolyse noch Phenylbrommilchsäure entstanden, welche sich in der Anodenflüssigkeit gelöst vorfand. Sie wurde aus dieser durch Ausziehen mit Aether und Wiederverdampfen des Lösungsmittels als ein gelbes, zähes Oel gewonnen, welches nach längerem Stehen in dicken Nadeln von ausgeprägt saurer Reaktion auskristallisierte. Ihre Menge war 3,5 g. Der Schmelzpunkt der aus Chloroform umkristallisierten Substanz lag bei 125°. Ausser durch diese Tatsachen liess sich die Identität des Körpers mit Phenylbrommilchsäure noch durch eine Brombestimmung, welche nach Carius ausgeführt wurde, vollkommen sicherstellen.

0,2092 g Substanz gaben . . .	0,1619 g Ag Br
entsprechend	32,93 % Br.
Berechnet aus C_9 H_8 O_3 Br .	32,70 % Br.

b) In Salzsäure.

Bei der Elektrolyse von Kaliumchlorid in Gegenwart von Zimtsäure, welche ausgeführt wurde wie die von Kaliumbromid, blieb die angewandte Zimtsäure unverändert. Ebenfalls ein negatives Resultat bekam ich, als ich 20-prozentige Salzsäure bei Gegenwart von Zimtsäure elektrolysierte. Ich brachte daher 10 g feingepulverte Zimtsäure und 250 ccm 30-prozentige Salzsäure in den Anodenraum, während ich in den Kathodenraum ebenfalls 30-prozentige Salzsäure füllte. Die Elektrolyse begann ich mit einer Stromstärke von 1,2 Amp. Sobald im Verlauf des Versuches freies Chlor auftrat, wurde die Stromstärke wie beim vorigen Versuche immer etwas erniedrigt. Zur Durchführung der Elektrolyse wurden 4,2 Amp.-St. aufgewendet, so dass also die Stromausbeute eine sehr gute ist, da durch 1 Amp.-St. 2,75 g Zimtsäure in die hier erwartete Dichlorhydrozimtsäure übergeführt werden können.

Es wurden auch bei diesem Versuche zwei verschiedene Verbindungen erhalten. Das Hauptprodukt war ein flockiger, fast körniger weisser Körper, der sich in der Anodenflüssigkeit ziemlich rasch absetzte. Er wurde von letzterer durch Abnutschen

getrennt und dann auf einem Tonteller getrocknet. Die Substanz löste sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, leicht in Benzol. Sie zeigte saure Reaktion. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Chloroform erhielt ich den Körper in rein weissen, schön glänzenden Blättchen, welche den Schmelzpunkt 164° hatten. Dieser Schmelzpunkt ist derjenige der Dichlorhydrozimtsäure. Das Vorhandensein dieser Verbindung wurde durch eine Chlorbestimmung nach Carius bestätigt.

0,317 g Substanz gaben	0,4228 g Ag Cl
entsprechend	33,0 % Cl.
Berechnet für $C_9 H_8 O_2 Cl_2$ . .	33,42 % Cl.

Die Menge der rohen Dichlorhydrozimtsäure, welche ich erhielt, betrug 12 g, entsprechend 80 % der theoretischen Ausbeute. Ausser durch das Analysenresultat wird die Identität meiner Säure mit Dichlorhydrozimtsäure noch weiter erwiesen durch ihr Verhalten gegen Wasser, welches ein analoges ist, wie das der Dibromhydrozimtsäure. Wird nämlich die Substanz mit Wasser gekocht, so löst sie sich anfangs klar auf, die Lösung trübt sich aber sehr schnell, wobei der Geruch nach Hyazinthen auftritt und sich ein gelbes Oel abscheidet. Beim Erkalten der Flüssigkeit fielen aus derselben blätterige Kriställchen aus. Die von Glaser [10]) geschilderte ausserordentlich leichte Zersetzbarkeit der Dichlorhydrozimtsäure bei Gegenwart von Wasser konnte ich bei meiner Substanz nicht konstatieren, eher traf zu was Erlenmeyer [11]) angibt, nämlich dass sie durch Wasser langsamer zersetzt wird als die entsprechende Bromverbindung.

Aus dem Filtrat von der Dichlorhydrozimtsäure liess sich durch Ausziehen mit Aether eine weitere Substanz erhalten. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb sie als ein gelbes, zähes Oel, das stark sauer reagierte und bei der Prüfung mit Kalk sich als chlorhaltig erwies. Die Ausbeute betrug 3 g. Alle Versuche, dieses Oel zu reinigen und eine analysierbare Substanz zu erhalten, waren erfolglos. Selbst bei längerem Stehen kristallisierte aus dem immer zäher werdenden Syrup nichts aus.

10) Ann. Chem. Pharm. 147, 91.

11) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1867.

Dass eine Zersetzung, bei der vielleicht Chlorstyrol entstanden wäre, welches das Kristallisieren verhindern konnte, nicht eingetreten ist geht daraus hervor, dass die ganze Menge in Natriumkarbonat sich löste. Ich nehme an, dass hier Phenylchlormilchsäure (Schmelzp. 86°) vorlag, wofür auch der Umstand spricht, dass die übrigen Säuren, die in Betracht kommen könnten, alle über 130° schmelzen und daher höchstwahrscheinlich auskristallisiert wären. Ausserdem weise ich darauf hin, dass bei dem entsprechenden Versuch mit Brom neben Dibromhydrozimtsäure auch Phenylbrommilchsäure entstanden ist.

Es erübrigt noch anzugeben, wie die bei diesem Versuche auf bequeme Weise erhaltenen Verbindungen auf rein chemischem Wege dargestellt wurden.

Die Dichlorhydrozimtsäure stellte Erlenmeyer [12]) durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zimtsäure in Schwefelkohlenstoff her. Phenylbrommilchsäure gewannen Erlenmeyer und Lipp [13]) indem sie eine bei 4° mit Chlor gesättigte Sodalösung allmählich zu einer auf 4° abgekühlten Lösung von Zimtsäure in Kaliumkarbonat und Wasser gaben.

c) Zimtsäure in alkalischer Bromkaliumlösung.

20 g Zimtsäure wurden durch Zugabe der entsprechenden Menge Kaliumhydroxyd in das Kalisalz verwandelt, welches aus Wasser umkristallisiert wurde. Das Salz wurde in 500 ccm konzentrierter Bromkaliumlösung verteilt, worin es sich nicht vollständig auflöste. Sodann liess ich so viel Kalilauge (1:3) zulaufen, dass die Lösung eben schwach alkalisch war und schickte dann einen Strom von 2,0 Amp. hindurch. Von Zeit zu Zeit (etwa alle 10 Minuten) wurde neue Kalilauge zugefügt, und so immer eine schwach alkalische Reaktion aufrecht erhalten. Der Versuch dauerte acht Stunden. Es schied sich bald nach Stromschluss ein gelbes Oel aus, das sich stetig vermehrte und schliesslich den Boden des Gefässes in ziemlich hoher Schicht bedeckte. Das anfangs ungelöste zimtsaure Kalium ging mit fortdauernder Elektrolyse in Lösung. Die am negativen Pol sich

[12]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1867.
[13]) Ann. Chem. Pharm. 219, 185.

anhäufende stark alkalische Lösung wurde einigemal entfernt und durch nicht ganz konzentrierte Kaliumbromidlösung ersetzt. Nach acht Stunden färbte sich die schwach orangegefärbte Lösung gelbbraun, was auf Bromabscheidung hinwies; es wurde daher der Strom unterbrochen.

Zuerst wurde das Oel mit dem Scheidetrichter von der Lösung getrennt und diese zur vollständigen Entfernung des Oeles mit Aether ausgeschüttelt. Letzteres wurde hierauf der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei es schwach gelblich gefärbt überging, während ein dunkelbraunes Harz im Kolben zurückblieb. Das Oel wurde dann dem Destillat mit Aether wieder entzogen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und hiernach das Lösungsmittel verdunstet. Es besass die äusseren Eigenschaften des ω-Bromstyrols $C_6H_z - CH = CHBr$, zeigte neutrale Reaktion und einen scharfen Geruch. Ausserdem erwies es sich als bromhaltig. Leider gelang es nicht, den Körper so zu reinigen, dass davon eine Analyse hätte ausgeführt werden können. Ich versuchte, ihn im Vakuum zu destillieren. Bei 75 mm war sein Siedepunkt 150—160°, wie er für das genannte Bromstyrol angegeben wird. Es trat aber dabei bereits ziemlich starke Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Auch bei Verminderung des Druckes war dies in ungeschwächtem Masse der Fall. Das Destillat war gelb und rauchte stark. Bei einigem Stehen färbte es sich allmählich schwarz.

Um die Identität meiner Substanz mit dem genannten Bromstyrol festzustellen, suchte ich sie in Phenylacetaldehyd überzuführen. Zu diesem Zwecke erhitzte ich sie mit etwa der fünffachen Menge Wasser im Rohr zwei Stunden lang auf 180°. Das Oel färbte sich dabei dunkelbraun und nahm einen durchdringenden Geruch an. Bei der Destillation desselben mit Wasserdampf ging eine dünnflüssige, hellgelb gefärbte ölige Substanz über, während ein harziger Körper im Kolben zurückblieb. Aus dem Wasserdampfdestillat wurde das Oel in üblicher Weise durch Extrahieren mit Aether erhalten. Dass in diesem Körper ein Aldehyd vorliegt, konnte durch die Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung zu einem Silberspiegel und die Tatsache, dass er nach längerem Stehen an der Luft saure Reaktion annahm, bewiesen werden. Durch Schütteln der ätherischen Lösung des Oeles mit Natrium-

bisulfit ging die Gesamtmasse desselben in die Bisulfitverbindung über, die zum grossen Teil als kristallinischer Niederschlag ausfiel. Der aus dieser Verbindung mit Sodalösung regenerierte Aldehyd war leider nur in geringer Menge vorhanden, so dass zur Bestimmung des Siedepunktes nur die Methode von Siwolobow benützt werden konnte. Den Siedepunkt fand ich zu 194°, was mit dem des Phenylacetaldehydes vollkommen übereinstimmt. Wegen der geringen Menge Aldehyd, die ich noch zur Verfügung hatte, habe ich davon abgesehen, denselben in das Oxim überzuführen.

Wenn es nun allerdings nicht gelang, eine analysierbare Substanz zu erhalten, so kann es doch nach obigen Ausführungen keinem Zweifel unterliegen, dass das bei der Elektrolyse entstandene Oel ω-Bromstyrol darstellt.

Die von dem Oel befreite Elektrolytenflüssigkeit, welche noch schwach alkalisch reagierte, wurde mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass Tropäolinpapier violett gefärbt wurde. Es schied sich ein Oel ab, dem eine geringe Menge eines pulverigen Niederschlages beigemengt war. Dieser konnte vom Oel durch Absaugen getrennt werden. Letzteres besass den charakteristischen Geruch des Phenylacetaldehydes. Die Menge desselben war gering. Der Aldehydcharakter ergab sich daraus, dass die Substanz ammoniakalische Silberlösung reduzierte und sich mit Natriumbisulfit vollständig unter Bildung einer krystallinischen Verbindung vereinigte. Um die Identität meines Aldehydes mit Phenylacetaldehyd festzustellen, suchte ich nach Dollfus [14]) das Oxim desselben herzustellen, was auch gelang. Zu diesem Zwecke löste ich ihn in Alkohol, setzte überschüssige neutrale Hydroxylaminlösung zu und liess das Gemisch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf wurde dasselbe mit Aether ausgeschüttelt und der im ätherischen Extrakt befindliche Alkohol durch wiederholtes Waschen mit Wasser entfernt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers hinterblieb eine strahlig kristallinische, gelblich gefärbte Masse. Diese wurde auf dem Tonteller getrocknet und zweimal aus Ligroïn umkristallisiert, wobei sie in dünnen, weissen Nadeln erhalten

[14]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 1917.

wurde mit dem Schmelzpunkt 99°, welcher mit dem von Dollfuss für das Oxim des Phenylacetaldehydes angegebenen übereinstimmt.

Die beim Ansäuern mit Schwefelsäure mit ausgeschiedene körnige, etwas zähe Substanz erwies sich als Benzoësäure, welcher noch Phenylacetaldehyd anhaftete. Sie wurde mit Natriumkarbonat aufgenommen und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb ein gelbliches Oel, das sich durch den Geruch und die oben angegebenen Reaktionen als Phenylacetaldehyd zu erkennen gab. Aus der Lösung mit Soda wurde die Säure wieder frei gemacht und wiederholt aus Wasser umkristallisiert. Sie erwies sich dann als vollständig bromfrei und hatte den Schmelzpunkt 121—122°, war also Benzoësäure.

d) Zimtsäure in alkalischer Kaliumchloridlösung.

10 g Zimtsäure in Form des Kaliumsalzes und 250 ccm konzentrierte Kaliumchloridlösung wurden in den Anodenraum gefüllt, während ich in den Kathodenraum verdünnte Kaliumchloridlösung gab. Die anodische Flüssigkeit wurde durch Zusatz von etwas Kalilauge immer alkalisch gehalten. Mit einer Stromstärke von 2,0 Amp. führte ich die Elektrolyse durch. Die Anodenflüssigkeit färbte sich dabei sehr bald dunkler, indem sich auch etwas Sauerstoff entwickelte. Allmählich trat sehr deutlich der Geruch nach Benzaldehyd auf. Nachdem ich die Elektrolyse sieben Stunden lang fortgesetzt hatte, entwickelte sich lebhaft Sauerstoff; sie wurde daher beendet.

Die Anodenflüssigkeit wurde nun mit Salzsäure angesäuert, wobei sich ein flockiger Körper, von einer harzartigen Substanz begleitet, ausschied. Die ausgefällte Masse wurde von der Flüssigkeit durch Abnutschen getrennt, dann mit Wasser ausgewaschen, bis in demselben mit Silbernitrat keine Salzsäure mehr nachgewiesen werden konnte, und hernach auf dem Tonteller getrocknet. In dieser Substanz liess sich durch Glühen mit Kalk kein Chlor nachweisen. Auch der Flüssigkeit konnte mit Aether kein chlorhaltiger Körper entzogen werden. Die obengenannte feste Masse wurde nun der Sublimation unterworfen. Sie sublimierte bis auf einen harzigen Rückstand vollständig in glänzenden zarten Blätt-

chen, welche sauer reagierten und den Schmelzpunkt 121° zeigten. Sie waren dadurch als Benzoësäure charakterisiert. Daraus folgt, dass bei diesem Versuch lediglich eine Oxydation der Zimtsäure stattgefunden hat.

II. Versuche mit Crotonsäure.

a) Crotonsäure in Bromkaliumlösung.

In den Anodenraum wurden 7 g Crotonsäure und 250 ccm konzentrierte Bromkaliumlösung, welche mit etwas Bromwasserstoffsäure angesäuert wurde, gegeben, in den Kathodenraum verdünnte Bromwasserstoffsäure. Die Stromstärke betrug anfangs 1,5 Amp., wurde aber nach $2^1/_2$ Stunden, da sich freies Brom entwickelte, auf 0,6 Amp. erniedrigt. Nach kurzer Elektrolysendauer trübte sich die ursprünglich klare Lösung im Anodenraum mehr und mehr und es schied sich ein weisser Körper ab, dessen Menge sich allmählich vergrösserte. Die Elektrolyse wurde nach Aufwendung von 4,6 Amp.-St. unterbrochen, da sich deutlich freies Brom entwickelte. Der ausgeschiedene feste Körper wurde hierauf abgesaugt und getrocknet. Seine Menge war 10,5 g. Weitere 6 g desselben Körpers liessen sich durch Ausziehen der Anodenflüssigkeit mit Aether gewinnen. Die Substanz war schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Aus Schwefelkohlenstoff kristallisierte sie in kleinen glänzenden Kristallen vom Schmelzpunkt 87°. Eine Brombestimmung nach Carius lieferte folgendes Resultat:

0,216 g Substanz gaben 0,328 g Ag Br
entsprechend 64,63% Br
berechnet für $C_4H_6O_2Br_2$ 65,04% Br.

Aus dieser Brombestimmung und dem Schmelzpunkt folgt, dass der vorliegende Körper mit Dibrombuttersäure $CH_3\text{—}CHBr\text{—}CHBr\text{—}COOH$ identisch ist. Als Bestätigung dafür führte ich die von Kolbe[15]) für diese Säure angegebene Zersetzung in HBr und β-Bromcrotonsäure durch Natronlauge aus. Ich neutralisierte

[15]) Journ. f. pr. Chemie 25, 396.

zu diesem Zwecke die Dibrombuttersäure mit mässig konzentrierter Natronlauge, setzte noch ebensoviel der Lauge zu, als zur Neutralisation notwendig gewesen war, und erwärmte einige Zeit auf dem Wasserbade. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure schied sich ein Kristallbrei aus, der von der Flüssigkeit abgesaugt wurde. Aus Ligroïn umkristallisiert, erhielt ich die Substanz in Nadeln, die sich als bromhaltig erwiesen und bei 94,5° schmolzen, also β-Bromcrotonsäure vorstellen.

Die bei dieser Elektrolyse stattgefundene Reaktion verläuft also genau wie die einfache Bromierung der Crotonsäure, bei welcher Körner[16]) ebenfalls α-βDibrombuttersäure erhielt.

b) Crotonsäure in Salzsäure.

Der Versuch wurde mit 250 ccm konzentrierter Salzsäure und 6 g Crotonsäure bei einer Stromstärke von 1,0 Amp. durchgeführt. Aus der anodischen Lösung schied sich kein Niederschlag ab. Erst nach $4^1/_2$ Stunden entwickelten sich grössere Mengen freies Chlor, weshalb die Elektrolyse beendet wurde. Durch Extrahieren des Elektrolyten mit Aether, Trocknen des ätherischen Auszuges mit Natriumsulfat und Verjagen des Lösungsmittels wurde ein fast farbloses Oel gewonnen, welches im Exsiccator in der Kälte teilweise zu farblosen Kristallen erstarrte. Diese wurden von den öligen Beimengungen abgesaugt und zwischen Fliesspapier abgepresst. Ihre Menge betrug $5^1/_2$ g. Der Schmelzpunkt war 60° und deutet auf das Vorhandensein von α-β-Dichlorbuttersäure CH_3 CHCl CHCl COOH (Schmelzpunkt 63°) hin. Ich krystallisierte daher die Substanz nach den Vorschriften von Wislicenus[17]) um. Zu diesem Zwecke löste ich sie in sehr wenig Aether und saugte dann die Hauptmenge des letzteren im Exsiccator wieder ab. Hernach wurde der auskrystallisierte Teil auf dem Wasserbade wieder geschmolzen und das so erhaltene Oel im Exsiccator in der Kälte zum Erstarren gebracht, wobei ich glänzende farblose Kristalle erhielt. Diese besassen nun den richtigen Schmelzpunkt von 63°. Die Substanz zeigte wie die α-β-Dichlorbuttersäure das Verhalten, mit wenig Wasser ein Oel zu bilden,

16) Ann. Chem. Pharm. 137, 234.
17) Ann. Chem. Pharm. 248, 283.

das sich in viel Wasser löste. Die Chlorbestimmung nach Carius ergab den Chlorgehalt der Dichlorbuttersäure.

0,1666 g Substanz lieferten 0,3032 g Ag Cl
entsprechend 45,02 % Cl
Berechnet für $C_4H_6O_2Cl_2$ 45,23 % Cl.

Schliesslich führte ich noch die Zersetzung der Verbindung durch Natronlauge aus, wobei sie nach Wislicenus in Salzsäure und α-Chlorisocrotonsäure zerfällt. Ich versetzte die Dichlorbuttersäure mit etwas Wasser und neutralisierte sie mit 10prozentiger Natronlauge, wobei ich durch Kühlung Sorge trug, dass die Temperatur nie über 10° stieg. Hierauf gab ich noch die gleiche Menge Natronlauge zu und liess die Lösung zwei Stunden stehen. Diese wurde nun mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahiert. Beim Verdunsten des Lösungsmittels blieben Nadeln zurück, die eine chlorhaltige Säure darstellten, und, aus warmem Wasser umkristallisiert, bei 66° schmolzen, sich daher als α-Chlorisocrotonsäure erwiesen. Durch Silbernitrat wurde in der ausgeätherten Lösung Salzsäure nachgewiesen.

Der ölig gebliebene Anteil des Elektrolysenproduktes ist offenbar Isocrotonsäuredichlorür gewesen, das auch Wislicenus neben der α-β-Dichlorbuttersäure erhielt und zwar beim Einleiten von Chlor in eine gesättigte Lösung von Crotonsäure in Schwefelkohlenstoff. Da die Menge desselben gering war, habe ich von einer genauen Untersuchung abgesehen.

III. Versuche mit Oelsäure.

a) Oelsäure in Bromkaliumlösung.

Die Elektrolyse wurde mit 250 ccm Bromkaliumlösung, in welcher 20 g Oelsäure verteilt waren, bei einer Stromstärke von 1,0 Amp. durchgeführt. Wie bei früheren analogen Versuchen, wurde auch hier der Kathodenraum mit verdünnter Bromwasserstoffsäure gefüllt und mit solcher die Anodenflüssigkeit etwas angesäuert. Eine Bromentwicklung konnte erst nach fünf Stunden beobachtet werden. Die Elektrolyse wurde aber noch eine Stunde lang fortgesetzt, um eine möglichst vollständige Bromierung der

Oelsäure herbeizuführen. Schon der Augenschein lehrte, dass eine solche Einwirkung stattfand; denn im Verlauf der Elektrolyse wurde das zuerst obenauf schwimmende Oel schwerer und setzte sich beim Abstellen des Rührwerkes zu Boden. Nach beendigter Elektrolyse trennte ich es mittelst des Scheidetrichters vom Elektrolyten. Die erhaltene Menge war etwa 30 g. Die weitere Verarbeitung geschah nach Overbeck[18]), da anzunehmen war, dass hier Dibromstearinsäure entstanden ist. Zu diesem Zwecke versetzte ich die Substanz mit der berechneten, eben zur Neutralisation hinreichenden Menge Kalilauge. Die dabei entstandene Seife wurde in Alkohol gelöst uud die Lösung von der geringen Menge des schmutzigen Rückstandes abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich beim Ansäuern mit Salzsäure ein hellgelbes Oel ab, welches wiederholt mit Wasser gewaschen und hernach mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verjagen des Lösungsmittels ein vollkommen klares Oel. Um den Aether vollständig zu entfernen, liess ich die Substanz noch einige Zeit im Vacuum über Schwefelsäure stehen und führte dann eine Brombestimmung aus. Durch diese wurde die Vermutung, dass hier Dibromstearinsäure vorliege, zur Genüge bestätigt.

0,2314 g Substanz gaben 0,1932 g Ag Br
entsprechend 35,52 % Br
berechnet für $C_{18}H_{34}O_2Br_2$ 36,20 % Br.

Der etwas zu geringe Bromgehalt erklärt sich dadurch, dass die Substanz noch nicht ganz rein war, vielleicht etwas unveränderte Oelsäure enthielt.

Die Dibromstearinsäure hat Overbeck schon durch einfache Addition von Brom zu Oelsäure erhalten.

b) Oelsäure in Salzsäure.

250 ccm konzentrierte Salzsäure wurden bei Gegenwart von 20 g Oelsäure mit 1,0 Amp. Stromstärke elektrolysiert. Während des Versuches trat immer freies Chlor in allerdings sehr geringer Menge auf. Als nach 4½ Stunden die Chlorentwicklung sich steigerte, wurde die Elektrolyse beendet. Das mittelst des Scheide-

[18]) Ann. Chem. Pharm. 140, 42.

trichters von der Flüssigkeit getrennte gelbe Oel, dessen Menge ca. 24 g betrug, unterwarf ich demselben Reinigungsverfahren wie die Dibromstearinsäure. Es konnte nicht zum Erstarren gebracht werden. Eine Chlorbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,2276 g Substanz gaben 0,1653 g Ag Cl
entsprechend 19,01 % Cl
berechnet aus $C_{18}H_{34}O_2Cl_2$ 20,11 % Cl.

Diese Zahlen lassen den Schluss zu, dass hier Dichlorstearinsäure vorhanden sei, die wahrscheinlich mit noch unveränderter Oelsäure verunreinigt ist.

Es gelang also bei diesem Versuch nicht, eine kristallisierte Dichlorstearinsäure zu erhalten. Ebenfalls ein nicht erstarrendes Oel erhielt Piotrowski[19]) bei der Einwirkung von Chlor auf Oelsäure, während es Fileti und Baldraco[20]) gelang, durch Versetzen einer Lösung von Oelsäure in Chloroform mit einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bei einer Temperatur von —10° eine Säure vom Schmelzpunkt 37° darzustellen.

IV. Versuche mit Hydrozimtsäure.

a) Hydrozimtsäure in Salzsäure.

Ich gab in den Anodenraum 10 g Hydrozimtsäure und 250 ccm 30prozentiger Salzsäure, in den Kathodenraum ebenfalls 30prozentige Salzsäure und führte die Elektrolyse bei einer Stromstärke von 2,0 Amp. aus. Aus der Tatsache, dass die Stromstärke so gross sein durfte, ohne dass sich freies Chlor entwickelte, geht hervor, dass letzteres von der Hydrozimtsäure sehr leicht aufgenommen wurde. Die Elektrolyse wurde nach zwei Stunden unterbrochen, da nach dieser Zeit an der Anode deutlich freies Chlor auftrat. Zur Durchführung des Versuches wurde also nur ein geringer Stromüberschuss verwendet; denn nach der Berechnung sind 3,6 Amp.-St. nötig, wenn man annimmt, dass ein Monohalogensubstitutionsprodukt der Hydrozimtsäure entsteht.

[19]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 2532.
[20]) Ber. d. deutsch. chem. Ges.

Nach beendigter Elektrolyse fand sich im Anodenraum ein weisser, fast körniger Körper, welchen ich durch Abnutschen von der Flüssigkeit trennte und dann auf einem Tonteller trocknete. Die erhaltene Menge betrug 13 g. Die Substanz löste sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, leicht in Wasser. Beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff blieb ein geringer Teil ungelöst. Von diesem ungelösten Rückstand saugte ich die Lösung ab und liess dann das Lösungsmittel verdunsten. Der dabei zurückbleibende Körper wurde aus Petroläther umkristallisiert. Sein Schmelzpunkt ergab sich dann zu 78°. Diese Eigenschaften deuten das Vorhandensein von m-Chlorhydrozimtsäure an. Die Zahlen, welche bei der Analyse erhalten wurden, bestätigen in der Tat, dass eine Monochlorhydrozimtsäure vorlag.

1. Chlorbestimmung:

0,2123 g Substanz gaben 0,1676 g Ag Cl
entsprechend 19,42 % Cl
berechnet für $C_9H_9O_2Cl$ 19,19 % Cl.

2. Elementaranalyse:

0,192 g Substanz lieferten 0,0867 g H_2O und 0,4138 g CO_2
entsprechend 5,02 % H bezw. 58,75 % C
berechnet 4,88 % H und 58,53 % C.

Den in Schwefelkohlenstoff ungelösten Anteil, welcher 0,5 g wog, habe ich aus Wasser umkristallisiert und erhielt dabei Nadeln vom Schmelzpunkt 122°. Die Substanz besass saure Reaktion und erwies sich als chlorhaltig. Von einer Analyse habe ich wegen der geringen Substanzmenge abgesehen. Da der Körper neben m-Chlorhydrozimtsäure entstanden ist, besteht, besonders im Hinblick auf seinen Schmelzpunkt und die Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff, kein Zweifel, dass er p-Chlorhydrozimtsäure war.

Die m-Chlorhydrozimtsäure, welche bei diesem Versuch zu 99 % der theoretischen Ausbeute entstanden ist, wurde auf analogem rein chemischem Wege noch nicht gewonnen, man hat sie vielmehr immer durch Reduktion von m-Chlorzimtsäure dargestellt. Hierzu verwendeten Gabriel und Herzberg[21]) Jodwasserstoffsäure und Phosphor, während Miller und Rohde[22]) Natriumamalgam

[21]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2037.
[22]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1892.

benützten. Das oben beschriebene elektrolytische Verfahren eignet sich, wie ersichtlich, sehr gut zur Darstellung der m-Chlorhydrozimtsäure, da es sehr bequem ist und eine nahezu quantitative Ausbeute gibt. Man kann natürlich auch eine grössere Menge Hydrozimtsäure verarbeiten.

Die hier in sehr geringer Menge entstandene p-Chlorhydrozimtsäure wurde von Gabriel und Herzberg durch Reduktion der p-Chlorzimtsäure mit Jodwasserstoffsäure erhalten.

b) Hydrozimtsäure in Bromkaliumlösung.

Der Anodenraum wurde mit 10 g Hydrozimtsäure und 250 ccm 20prozentiger Bromkaliumlösung beschickt, der Kathodenraum mit verdünnter Bromwasserstoffsäure. Mit letzterer wurde auch die Anodenflüssigkeit etwas angesäuert. Die Stromstärke betrug 1,0 Amp. Es entwickelte sich hier gleich bei Beginn der Elektrolyse freies Brom. Nach 15 Minuten wurde daher die Stromstärke auf 0,5 Amp. erniedrigt und nun der Versuch trotz Bromabscheidung zwei Stunden lang fortgesetzt. Eine äusserliche Veränderung der in der Flüssigkeit suspendierten Hydrozimtsäure war nicht zu konstatieren. Der Elektrolyt wurde durch Filtrieren von dem festen Körper getrennt. Letzterer aus Wasser umkristallisiert, schmolz bei 48,5° und enthielt kein Brom, war daher unveränderte Hydrozimtsäure.

Durch Ausziehen des Elektrolyten mit Aether wurde aber ein gelbes Oel erhalten, das sehr bald kristallisierte. Die Kristallmasse wurde auf dem Tonteller getrocknet; sie wog 0,5 g. Durch Umkristallisieren aus Eisessig liess sich die Substanz in Form weisser Nadeln erhalten, die bei 131—132° schmolzen. Sie löste sich sehr schwer in heissem Wasser, leicht in Schwefelkohlenstoff und reagierte sauer. Ferner war sie bromhaltig, was durch Glühen mit Kalk festgestellt wurde. Diese Eigenschaften charakterisieren die Verbindung als p-Bromhydrozimtsäure. Der etwas zu niedere Schmelzpunkt, welcher nach Gabriel und Herzberg für diese Säure 135° sein soll, rührt vielleicht davon her, dass meine Substanz noch nicht ganz rein war.

Auf rein chemischem Wege wurde p-Bromhydrozimtsäure im Gegensatz zu den im Kern chlorierten Hydrozimtsäuren durch

direkte Einwirkung von Brom auf Hydrozimtsäure hergestellt, und zwar liessen Gabriel und Zimmermann das Brom auf gelöste Hydrozimtsäure einwirken, während es Glaser mit der trockenen Säure in der Kälte reagieren liess.

V. Versuche mit Benzol.

Bei diesem Versuch wurde eine grössere Menge Benzol mit 200 ccm konzentrierter Salzsäure im Anodenraum und konzentrierter Salzsäure im Kathodenraum elektrolysiert. Die Stromstärke betrug 0,5 Amp. Wie bei früheren Versuchen wurde mittels des Wittschen Rührers das Benzol aufs feinste in der Flüssigkeit verteilt gehalten. Die Elektrolyse wurde trotz Chlorentwicklung $12^1/_2$ Stunden lang fortgesetzt. Im Verlauf des Versuches färbte sich das Benzol etwas gelb. Die auf der Flüssigkeit schwimmende Oelschicht wurde nach beendigter Elektrolyse abgehoben, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Dabei ging der weitaus grösste Teil des in einer Menge von 25 g vorliegenden Oeles unter 100° über, während nur ein geringer Teil von nicht ganz 3 g zwischen 100 und 140° überdestillierte. Diese Fraktion stellte ein leichtflüssiges Oel dar, welches sich beim Erhitzen mit Salpetersäure und Silbernitrat im Rohr als chlorhaltig erwies. Es gelang mir nicht, durch wiederholtes Fraktionieren eine Substanz von einer bestimmten Siedetemperatur zu erhalten. Aus den angeführten Tatsachen ist aber zu ersehen, dass bei diesem Versuch der grösste Teil des Benzols unverändert blieb, während nur ein sehr geringer Teil chloriert wurde. Der Siedepunkt für Monochlorbenzol ist 132°, der für das niederst siedende Dichlorbenzol 172°.

Bei Wiederholung desselben Versuches unter Zusatz von 1 g Jod zu der Anodenflüssigkeit konnte ein besseres Resultat nicht erhalten werden.

VI. Toluol.

Ich elektrolysierte etwa 250 ccm konzentrierte Salzsäure bei Gegenwart von 20 g Toluol. Der Kathodenraum wurde mit konzentrierter Salzsäure gefüllt. Die Stromstärke betrug 1,0 Amp. Bei der Elektrolyse entwickelte sich stets etwas freies Chlor und das Toluol färbte sich dabei allmählich gelblich. Nach 8 Stunden trat freies Chlor in grösserer Menge auf, weshalb der Versuch beendet wurde. Das gebildete, schwach gelb gefärbte Oel trennte ich dann mittels des Scheidetrichters von der Flüssigkeit, in welcher es zu Boden sank. Es wurde hernach mit etwas Sodalösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat fraktioniert. Dazu benützte ich 28,5 g Oel, welche ich auf obige Weise aus zwei Versuchen gewonnen hatte. Beim Fraktionieren gingen unter 150° 0,5 g über, die Hauptmenge aber, nämlich 20,5 g, zwischen 150 und 160°, während 5,5 g von 160—168° überdestillierten. Da über 168° nur mehr ein geringer Rückstand im Kolben blieb, der sich bräunte und zersetzte, so dürfte Benzylchlorid, dessen Siedepunkt bei 176° liegt, nicht vorhanden sein. Dies wird weiterhin bestätigt durch einen Versuch, bei welchem eine kleine Menge der Fraktion 160—168° mit Bleinitrat längere Zeit gekocht wurde. Es trat hier kein Benzaldehyd auf. Aus der Siedetemperatur des Hauptanteiles zu schliessen, ist das Toluol fast vollständig in Monochlortoluol verwandelt worden. Die drei isomeren Monochlortoluole zeigen nun folgende Siedepunkte:

o-Chlortoluol . . . 157°,
m-Chlortoluol . . . 156° und
p-Chlortoluol . . . 160°.

Eine Trennung derselben durch fraktionierte Destillation ist daher nicht möglich. Um festzustellen, welche Monochlortoluole und in welchen Mengenverhältnissen sie entstanden sind, führte ich das Reaktionsprodukt durch Oxydation mit Kaliumpermanganat nach Emmerling[23]) in die entsprechenden Chlorbenzoësäuren über, deren Trennung leicht zu bewerkstelligen ist. Zu diesem Zwecke kochte ich 5 g der Fraktion 150—160° mit einer Lösung von 15 g $KMnO_4$ in 800 ccm Wasser am Rückflusskühler. Nach

[23]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8. 880.

ungefähr 5 Stunden war Entfärbung der Lösung eingetreten, worauf unangegriffenes Chlortoluol abdestilliert wurde. Die Flüssigkeit wurde dann heiss von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltriert, bis auf 40 ccm eingedampft und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dabei schieden sich die gebildeten Säuren in weissen Flocken ab. Diese wurden abgesaugt und getrocknet. Die erhaltene Menge war 5 g, so dass also ungefähr ein Fünftel des Chlortoluols unoxydiert blieb, wie dies auch Graebe[24]) gefunden hat. Der so bei der Oxydation erhaltene weisse Körper wurde mit heissem Wasser behandelt. Dabei blieb ein geringer Anteil von 1,5 g ungelöst, während die Hauptmenge (3,5 g) sich löste. Aus der abfiltrierten Lösung kristallisierten beim Erkalten weisse Blättchen aus. Sie enthielten Chlor und zeigten den Schmelzpunkt 139°, welcher der o-Chlorbenzoësäure zukommt. Die in Wasser unlösliche Säure hatte den Schmelzpunkt 236°, wodurch sie sich als p-Chlorbenzoësäure zu erkennen gibt. Dass hier in der Tat eine Monochlorbenzoësäure vorliegt, wurde durch Titration aufs beste bestätigt. Für diese verwendete ich 0,7596 g der Substanz, welche also zur Neutralisation 4,86 ccm n-Natronlauge benötigen. In Wirklicheit wurden bei der Titration 4,85 ccm verbraucht.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass das bei dieser Art der Chlorierung erhaltene Gemenge von Chlortoluolen zu etwa 30% aus p-Chlortoluol und zu 70% aus o-Chlortoluol besteht.

Auf rein chemischem Wege wurden o- und p-Chlortoluol durch Einleiten von Chlor in Toluol bei Gegenwart von Jod oder $MoCl_5$ in nahezu gleichen Mengen gewonnen (Seelig Ann. Chem. Pharm. 237, 152 und Aronheim, Dietrich Ber. S. 1402). Dabei entstanden auch höher chlorierte Toluole.

Ich versuchte nun durch weitere Chlorierung ebenfalls zu höher chlorierten Verbindungen zu kommen, und zwar unter Benutzung eines Halogenüberträgers in Form von Antimonchlorid. Zu diesem Versuch benützte ich das Gemisch der Chlortoluole, welches oben erhalten worden war, verteilte es in 250 ccm konzentrierter Salzzäure, welcher ich 10 g Antimonchlorid zusetzte, und führte die Elektrolyse bei einer Stromstärke von 0,5 Amp.

[24]) Ann. Chem. Pharm. 237. 152.

durch. Es trat aber gleich anfangs freies Chlor in grosser Menge auf, und trotz achtstündiger Elektrolyse fand, wie die Siedetemperatur bewies, keine weitere Chlorierung statt, sondern es wurde nur das unveränderte Material zurückgewonnen.

VII. Xylol.

250 ccm konzentrierte Salzsäure wurden in Gegenwart von 25 g m-Xylol bei einer Stromstärke von 1,0 Amp. 9 Stunden lang der Elektrolyse unterworfen. Das an der Anode gebildete Halogen trat nicht vollständig mit dem Kohlenwasserstoff in Reaktion, sondern es entwichen fortwährend kleine Anteile desselben im freien Zustande. Das m-Xylol färbte sich allmählich schwach gelb. Nachdem die Chlorentwicklung stark geworden war, wurde die Elektrolyse unterbrochen. Ich trennte alsdann das gebildete gelbliche Oel, welches schwerer als Wasser war, mittels des Scheidetrichters von der Anodenflüssigkeit. Dann wurde es mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Es erwies sich als chlorhaltig. Beim Fraktionieren einer Menge von 15 g des chlorierten Produktes gingen 1,5 g unter 180° über, und die Hauptmenge, nämlich 10,5 g, von 180—192°, während noch ein geringer Nachlauf bis 210° sich ergab. Die Fraktion 180—192° stellt, aus der Siedetemperatur zu schliessen, Monochlorxylol dar, das bei 186,5° siedet. Um die Gegenwart desselben festzustellen, führte ich das Oel nach Vollrath[25]) durch Oxydation mit Chromsäure in die Chlortoluylsäure über. Zu diesem Zwecke kochte ich 5 g der Fraktion 180—192° mit 10 g Kaliumdichromat und 13 g Schwefelsäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt wurde, zwei Tage lang am Rückflusskühler. Nach Zusatz von Wasser wurde hierauf unverändertes Chlorxylol abdestilliert und der unlösliche Teil, welcher eine grünlich gefärbte breiige Masse bildete, nach dem Abfiltrieren anhaltend mit Soda gekocht. Aus der so erhaltenen alkalischen Lösung wurde dann die Säure gefüllt und diese zur Reinigung einmal aus Wasser und aus Chloroform umkristallisiert. Dadurch

[25]) Ann. Chem. Pharm. 144. 266.

erhielt ich sie rein weiss in kurzen, verfilzten Nädelchen. Sie zeigten den Schmelzpunkt der m-Chlortuylsäure von 209°. Es wird also bei der Einwirkung elektrolytisch entwickelten Chlors auf m-Xylol dasselbe Chlor-m-Xylol erhalten, welches Vollrath[26]) auf rein chemischem Wege durch Chlorieren von Xylol bei Gegenwart von Jod dargestellt hat.

VIII. Versuche mit Naphthalin.

Konzentrierte Salzsäure wurde bei Gegenwart von 15 g feingepulvertem Naphthalin elektrolysiert. Die Stromstärke war zuerst 1,0 Amp., wurde aber nach zwei Stunden, als freies Chlor auftrat, auf 0,5 Amp. erniedrigt. Das Naphthalin wurde allmählich in eine klebrige Masse verwandelt, aus welcher sich mit der Zeit ein gelbes Oel absonderte. Nach einem Stromaufwand von 9,5 Amp.-St. trat freies Chlor in grösserer Menge auf, weshalb die Elektrolyse weiter nicht fortgesetzt wurde. Ich goss nun die Flüssigkeit ab und saugte das Oel von dem festen Körper so vollständig als möglich ab. Dieser letztere wurde nach dem Trocknen auf einem Tonteller sublimiert. Dabei erhielt ich weisse Blättchen von dem charakteristischen Naphthalingeruch, während eine geringe Menge eines harzartigen Körpers zurückblieb. Die Blättchen zeigten den Schmelzpunkt 80°; sie waren vollkommen chlorfrei und stellen daher unverändertes Naphthalin vor.

Das bei dem Versuch gewonnene Oel wurde mit Wasser gewaschen, bis es an dieses keine Salzsäure mehr abgab. Durch Glühen mit Kalk liess sich ein ziemlich grosser Chlorgehalt der so behandelten Substanz feststellen. Die aus zwei Versuchen mit je 15 g Naphthalin erhaltene Menge war 9,5 g. Alle Eigenschaften deuten darauf hin, dass hier ein Chloradditionsprodukt von Naphthalin entstanden ist; solche entstehen bekanntlich auch beim Leiten von Chlorgas über Naphthalin. Eine Reinigung des Oeles erwies sich als nicht gut durchführbar. Dagegen musste es durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge gelingen, zu entscheiden, welches Naphthalinchlorid hier vorliegt. Das Naphthalindichlorid gibt nämlich α-Chlornaphthalin, während das Tetrachlorid Dichlor-

[26]) Zeitschr. f. Chemie 1866, 488.

naphthalin liefert. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: Ich erhitzte die Gesamtmenge des Oeles mit alkoholischem Kali längere Zeit am Rückflusskühler. Es schied sich dabei ein weisser kristallinischer Körper ab, dessen Menge allmählich zunahm. Bei der Analyse desselben ergab sich, dass er Kaliumchlorid war. Dies beweist, dass Abspaltung von Salzsäure in der Tat stattgefunden hatte. Nach dem Kochen mit alkoholischem Kali wurde der Kolbeninhalt mit Wasserdampf destilliert. Dabei gingen zuerst geringe Mengen von Naphthalin über. Die im weiteren überdestillierenden Anteile bildeten ein farbloses Oel, das mit Aether extrahiert wurde. Beim Fraktionieren des Oeles wurde zwischen 210 und 230° noch etwas Naphthalin erhalten, worauf eine grössere Menge eines farblosen Oeles von 255—265° überdestillierte. Der geringe Rest, welcher jetzt noch zurückblieb, färbte sich bald dunkler und zersetzte sich. Das zwischen 255 und 265° erhaltene Oel erwies sich als chlorhaltig. Es konnte auf keine Weise kristallisiert erhalten werden, stellt also ohne Zweifel α-Monochlornaphthalin vor, dessen Siedepunkt zu 263° angegeben wird. Damit ist gleichzeitig festgestellt, dass das Elektrolysenprodukt Naphthalindichlorid $C_{10}H_8Cl_2$ enthielt.

IX. Anthracen.

Bei der Elektrolyse von konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von Anthracen trat schon anfangs viel freies Chlor auf. Das Anthracen blieb unangegriffen.

Auch in einer durch Kalilauge alkalisch gemachten Lösung von Kaliumchlorid wurde das Anthracen bei der Elektrolyse nicht verändert.

X. Phenanthren.

Bei diesem Versuch wurden 10 g feingepulvertes Phenanthren in 250 ccm konzentrierter Salzsäure verteilt und die Elektrolyse bei 0,4 Amp. Stromstärke durchgeführt. Trotzdem diese so gering war, entwickelte sich stets etwas freies Chlor. Im Verlauf des

Versuches färbte sich das Phenanthren zuerst gelb, dann wurde es zähe und schmierig. Nach 10 Stunden habe ich den Versuch unterbrochen und die Flüssigkeit von der zähen Masse abgegossen. Letztere wurde durch Verreiben unter Wasser gewaschen. Sie war sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, konnte aber in keiner Weise zur Kristallisation gebracht werden. Beim Glühen mit Kalk ergab sich ein bedeutender Chlorgehalt, so dass also Chlor auf das Phenanthren eingewirkt haben musste. Zetter erhielt nun durch Leiten von Chlor über Phenanthren ein Gemenge von Mono- und Dichlorphenanthren in Form halbzäher Flocken. Die Eigenschaften der von mir gewonnenen Substanz stimmen mit den von Zetter für jenes Gemenge angegebenen überein. Ich vermutete daher, es ebenfalls mit einem solchen Gemisch zu tun zu haben. Um die Substanz zu reinigen, wurde sie wiederholt in Eisessig gelöst und wieder ausgefällt. Die dabei erhaltenen halbzähen Flocken wurden abgesaugt und auf einen Tonteller, sowie im Exsiccator getrocknet. Ich habe auf diese Weise die Substanz nicht rein weiss erhalten können. Chlorbestimmung nach Carius:

0,2242 g Substanz gaben	0,118 g Ag Cl
entsprechend	13,02 % Cl
berechnet für $C_{14}H_9Cl$	16,70 % Cl
und für $C_{14}H_8Cl_2$	28,75 %.

Aus diesen Zahlen ist zu schliessen, dass hier neben chloriertem Phenanthren noch unverändertes Phenanthren vorhanden war.

Ich führte hierauf noch einen zweiten Versuch aus, bei welchem ich wie Zetter[27]) eine Lösung von Phenanthren (5 g) in Eisessig (250) benützte. Diese Lösung wurde mit soviel konzentrierter Salzsäure versetzt, dass eben das Phenanthren nicht wieder ausgefällt wurde. Als Kathodenflüssigkeit diente konzentrierte Salzsäure. Die Elektrolyse wurde mit 1,0 Amp. neun Stunden lang fortgesetzt. Die Lösung nahm anfangs bläuliche Fluoreszenz an, wurde aber dann gelb und später rötlich. Nachdem sich während der letzten zwei Stunden an der Anode ziemlich viel Harz abgeschieden hatte, wurde die Elektrolyse beendet. Bei der Verarbeitung des Elektrolyten konnte aber nur ein braunes Harz

[27]) Ber. d. deutsch. Ges. 11. 165.

erhalten werden, das sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali nicht veränderte und in keiner Weise in eine analysierbare Substanz übergeführt werden konnte.

XI. Versuche mit Phenol.

1. Versuch.

15 g Phenol, in 250 ccm konzentrierter Bromkaliumlösung verteilt, wurden in den Anodenraum gegeben, in den Kathodenraum verdünnte Bromwasserstoffsäure. Die Stromstärke betrug 2,0 Amp. Bei der Elektrolyse entwickelte sich Sauerstoff. Das Phenol, welches mittels des Witt'schen Rührers in der Flüssigkeit gut verteilt gehalten wurde, färbte sich bald dunkel, bis es sich schliesslich in ein schwarzbraunes, sehr zähes Oel verwandelt hatte. Nach einem Stromaufwand von 12 Amp.-St. trat freies Brom auf; der Versuch wurde daher beendet. Aus dem bei der Elektrolyse entstandenen, sehr zähen Produkt konnte keine identifizierbare Substanz erhalten werden. Es verharzte bei kurzer Berührung mit Wasser vollständig und wurde hart. Wurde die harzige Masse mit Lösungsmitteln behandelt, so blieb beim Verdunsten der letzteren der gelöste Teil ebenfalls nur als ein rotbraunes Harz zurück.

2. Versuch.

Da bei dem vorigen Versuche kein Resultat erzielt wurde, so änderte ich die Versuchsbedingungen in folgender Weise. Eine konzentrierte wässerige (6,5prozentige) Lösung von 10 g Phenol wurde mit etwa 60 ccm 46prozentiger Bromwasserstoffsäure in den Anodenraum gefüllt, während in den Kathodenraum verdünnte Bromwasserstoffsäure gegeben wurde. Die Stromstärke wurde zu 0,4 Amp. gewählt. Es entwickelte sich hier weder Brom noch Sauerstoff. Im Verlauf der Elektrolyse füllten sich zuerst die Maschen des Platinnetzes, das als Anode diente, mit einer gelbbraunen, schwammig aussehenden Masse. Nach längerer Zeit trat an deren Stelle ein rotgelbes Oel, das am Netz herablief und sich am Boden des Gefässes ansammelte. Nach siebenundeinhalb Stunden entwickelte sich an der positiven Elektrode

ziemlich lebhaft Sauerstoff, worauf ich den Versuch beendete. Die Anodenflüssigkeit wurde nun von dem Oel abgegossen, dessen Menge 7 g betrug. Das aus zwei Versuchen gewonnene Oel (etwa 14 g) wurde zum Zwecke der Reinigung mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Dabei blieb eine verhältnismässig grosse Menge Harz zurück, während ein gelbes Oel überging. Das Wasserdampfdestillat, in welchem ein Teil der Substanz als Emulsion enthalten war, lieferte beim Ausziehen mit Aether 7,5 g des Oeles. Dieses erwies sich als bromhaltig und besass noch Phenolgeruch. Um eine einheitliche Verbindung daraus zu gewinnen, wurde es fraktioniert. Dabei ging fast die Hälfte des Oeles bis 190° über. Ich betrachtete diesen Teil als vorwiegend aus Phenol bestehend, dessen Siedepunkt bei 180° liegt. Eine weitere Fraktion wurde zwischen 190 und 220° aufgefangen. Dann ergab sich noch eine sehr geringe Menge, die über 220° überdestillierte. Der von 190 bis 220° übergegangene Teil stellte ein fast farbloses Oel dar, das bei der Prüfung mit Kalk nur einen verhältnismässig geringen Bromgehalt aufwies und sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löste. Der Geruch war unangenehm und nicht stark, aber verschieden von dem des Phenols. Zur weiteren Reinigung unterwarf ich das Oel einer zweiten Fraktionierung, konnte dabei aber keinen bestimmten Siedepunkt beobachten, da das Thermometer fortwährend langsam stieg. Die Siedepunkte für bromierte Phenole werden folgendermassen angegeben:

o-Bromphenol	194—195°
m-Bromphenol	236°
p-Bromphenol	238° und
2-4-Dibromphinol	238°

Leider war es mir nicht möglich festzustellen, welches Bromphenol hier vorliegt, da die Substanz noch Phenol enthielt, das sich durch Fraktionieren nicht davon trennen liess. Auch war die Ausbeute so gering, dass der beim zweiten Fraktionieren zwischen 190 und 210° aufgefangene Anteil kaum mehr 1 g betrug. Da bei diesem Versuch also eine sehr unvollständige Bromierung des Phenols stattgefunden hat, habe ich denselben nicht weiter verfolgt.

3. Versuch.

Bessere Resultate lieferte folgendes Verfahren. Zu diesem benützte ich einen kleineren Apparat, welcher aus einem etwa 9 cm hohen und verhältnismässig sehr engem Becherglas bestand, das eine den Kathodenraum bildende Tonzelle enthielt. Letztere war dabei von der Wand des Glases etwa 1 cm entfernt. Als Anode diente ein Platinblech. Von 6 cm Länge und 3 cm Breite, als Kathode ein Platinblech. Die positive Elektrode besass also etwa den dritten Teil der Oberfläche des bei den andern Versuchen verwendeten Platinnetzes.

In den Anodenraum wurden 12 g Phenol gegeben, das mit etwas Wasser verflüssigt und dann mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure vollständig gesättigt worden war, während der Kathodenraum mit rauchender Bromwasserstoffsäure beschickt wurde. Trotz der kleinen Elektrode entstand selbst bei 0,5 Amp. Stromstärke, d. h. über 2,5 Amp. Stromdichte kein freies Brom. Die Elektrolyse wurde 15 Stunden lang, bis sich an der Anode Gasblasen entwickelten, fortgesetzt. Es hatte sich bei dem Versuch die Flüssigkeit anfangs dunkelgelb gefärbt und schliesslich sammelte sich am Boden des Gefässes ein dunkelrotes Oel an.

Dieses wurde nach beendigter Elektrolyse mittelst des Scheidetrichters von der Flüssigkeit getrennt, dann mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Es ging dabei zuerst ein gelbes Oel, dann ein weisser, fester und voluminöser Körper über. Harz blieb viel weniger zurück als beim vorigen Versuche. Der feste Körper wurde abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute war nicht ganz 1 g. Er löste sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Aus wässerigem Alkohol umkristallisiert, erhielt ich ihn in Form sehr dünner verfilzter Nadeln mit dem Schmelzpunkt 92°. Es liegt hier also Tribromphenol vor.

Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel wurde mit Aether extrahiert und fraktioniert. Es ging der Hauptsache nach von 230—239° über, während der Verlauf von 180—230° nur wenige Tropfen bildete. Die Menge des ersteren Destillates betrug 6 g. Durch nochmaliges Fraktionieren wurden 4,5 g eines Oeles erhalten, das von 233—237° destillierte. Dieses Oel war farblos und zeigte einen schwachen, unangenehmen Geruch. Obgleich es

sorgfältig getrocknet worden war, konnte es in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden. Ich führte von dem Oel eine Brombestimmung nach Carius aus.

0,3067 g Substanz gaben 0,3532 g Ag Br
entsprechend 49,00 % Br.

Da sich aus der Formel für Monobromphenol ein Bromgehalt von 46,24 % berechnet, so liegt hier offenbar ein durch geringe Mengen eines höher bromierten Phenoles verunreinigtes Monobromphenol vor. Aus dem Siedepunkt zu schliessen, handelt es sich hier wohl um p-Bromphenol, umsomehr als dieses auch beim Einleiten von Bromdampf in Phenol als vorherrschendes Produkt entsteht.

4. Versuch.

Auf ähnliche Weise verlief die Bromierung beim folgenden Versuch, zu dem derselbe Apparat wie vorher verwendet wurde. Zur Verflüssigung des Phenols benützte ich diesmal rauchende Bromwasserstoffsäure und brachte die Flüssigkeit ohne weiteren Zusatz in den Anodenraum. Die vorhandene Bromwasserstoffmenge ist unter diesen Umständen allerdings gering und würde nicht genügen, um das vorhandene Phenol vollständig zu bromieren; da aber der Kathodenraum mit rauchender Bromwasserstoffsäure gefüllt wurde, so war für eine genügende Brommenge gesorgt, weil solches fortwährend durch Wanderung in den Anodenraum gelangt. Die Stromstärke betrug 0,5 Amp. Es entwickelte sich dabei kein Brom. Bei der Elektrolyse färbte sich das Phenol anfangs dunkelgelb, dann bildete sich allmählich ein dunkelrotes Oel. Dieses wurde in analoger Weise wie beim vorigen Versuch verarbeitet. Ich erhielt hier wieder etwas Tribromphenol und zwar 1 g. Die aus dem Oel erhaltene Fraktion, welche über 230° siedete, gab bei nochmaliger Destillation ein zwischen 234 und 237° übergehendes farbloses Oel, das also hauptsächlich Monobromphenol darstellte. Die Menge desselben war diesmal 6 g.

5. Versuch.

Durch folgendes Verfahren gelang es, die Bromierung des Phenols bis zum Tribromphenol glatt durchzuführen. Das Gefäss, welches für die Elektrolyse benützt wurde, war ein kleines Becher-

glas von ungefährt 60 ccm Inhalt. Die einseitige Oberfläche des als Anode dienenden Platinbleches war 10 qcm. Ich füllte in den Anodenraum eine Lösung von etwas mehr als einem halben Gramm Phenol in 40 g rauchender Bromwasserstoffsäure und beschickte mit letzterer auch den Kathodenraum. Da selbst bei 0,5 Amp. Bromabscheidung nicht bemerkbar war, so benützte ich diese Stromstärke zur Durchführung der Elektrolyse. Es schied sich dabei anfangs eine geringe Menge eines gelben Oeles ab, dann trübte sich die Flüssigkeit, und endlich war dieselbe mit einem gelblich gefärbten, festen Körper erfüllt. Nach drei Stunden trat freies Brom auf, weshalb die Elektrolyse unterbrochen wurde. Der in der Anodenflüssigkeit verteilte feste Körper wurde hierauf abgesaugt und auf einen Tonteller getrocknet. Die gewonnene Menge war ca. 2 g, was einer nahezu theoretischen Ausbeute entspricht, wenn man die Substanz als Tribromphenol betrachtet. Aus Chloroform umkristallisiert, erhielt ich den Körper in feinen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 92°; es liegt also in der Tat Tribromphenol vor, was auch eine Brombestimmung nach Carius bestätigte.

0,204 g Substanz gaben	0,3472 g Ag Br
entsprechend	72,40 % Br
Berechnet aus $C_6H_4OBr_3$	72,51 % Br

Aus der Abfiltrierten Anodenflüssigkeit liess sich mit Aether kein weiterer Körper extrahieren, so dass die Umwandlung des Phenols quantitativ verlaufen ist.

Ich versuchte schliesslich noch durch Anwendung von Jodwasserstoffsäure unter den gleichen Bedingungen ein jodiertes Phenol zu erhalten. Es trat aber nur Abscheidung von Jod an der Anode ein und das Phenol wurde unverändert in der angewandten Menge zurückerhalten.